

SURFACE TOUGHENING METHOD OF BRITTLE MATERIAL

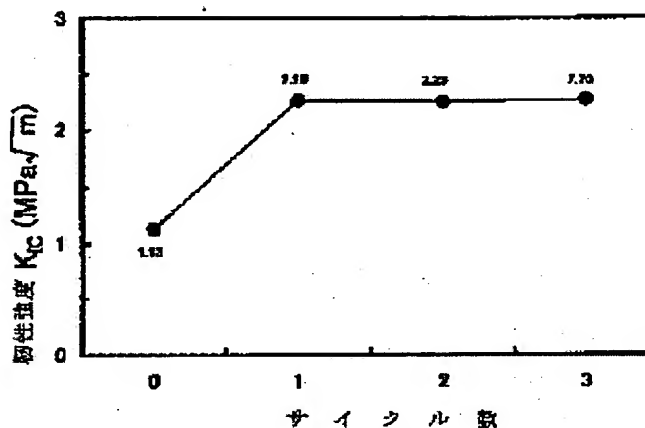
Patent number: JP2001181099
Publication date: 2001-07-03
Inventor: SAKA KIMITAKA; BUN GENSHIN
Applicant: JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP
Classification:
- International: C30B33/00; C04B41/80; C30B29/28
- european:
Application number: JP19990363155 19991221
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP2001181099

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for improving surface toughening properties of a brittle crystalline material by accumulating lattice defects such as sub-boundaries (dislocations) together with deformation in the crystal of the brittle crystalline material.

SOLUTION: This surface toughening method for a brittle material is to strike an indenter, or the like, into the surface of the brittle crystalline material at room temperature, e.g. to strike minute impressions each having a groove width of $0.001\text{--}1\ \mu\text{m}$ into the surface of the brittle crystalline material at room temperature by means of a Vickers hardness tester with an apical wide angle of 136° in a number density of $500\text{--}10,000/\text{mm}^2$ under a load of $100\text{--}500\ \text{g}$, and then to perform simple annealing (healing or annealing) in an atmosphere at a temperature not lower than $0.5\ \text{TM}$, and not higher than TM (wherein TM is the absolute temperature of the melting point) in such a way that the impressions substantially disappear and dislocation sub-boundaries are introduced at the same time.



熱-機械的処理のサイクルの変化に伴う
平均靱性強度 (K_{IC}) の変化

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-181099

(P2001-181099A)

(43) 公開日 平成13年7月3日 (2001.7.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 3 0 B 33/00		C 3 0 B 33/00	4 G 0 7 7
C 0 4 B 41/80		C 0 4 B 41/80	Z
C 3 0 B 29/28		C 3 0 B 29/28	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-363155

(22) 出願日 平成11年12月21日 (1999. 12. 21)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 坂 公恭

愛知県春日井市高座台1-5-53

(72) 発明者 文 元振

愛知県名古屋市長区梅坂4-101市営梅

森荘1-606

(74) 代理人 100110168

弁理士 宮本 晴規

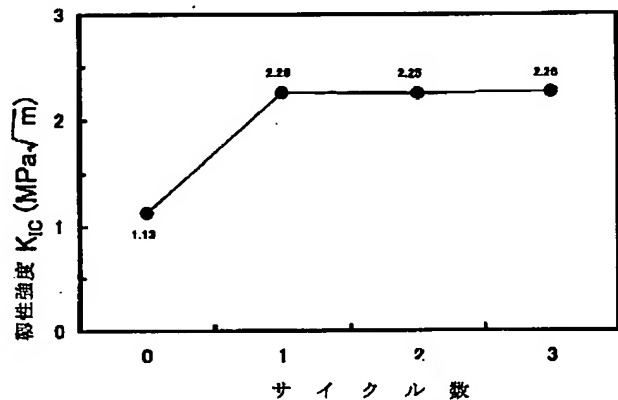
Fターム(参考) 4G077 AA02 BC24 FE11 FJ02

(54) 【発明の名称】 脆性材の表面強靱化方法

(57) 【要約】

【目的】 脆性結晶材料に変形と共に結晶内に亜粒界（転位）などの格子欠陥を蓄積させ前記材料の表面の強靱特性を改善する方法の提供

【構成】 脆性結晶材料表面に室温において圧子等、例えば先端広角136°のビッカース硬度計を用い、荷重100～500gで溝幅0.001～1μmの微細圧痕を500～10,000個/mm²の密度で打ち込んだ後、0.5T_M（但し、T_Mは融点の絶対温度）以上T_M未満の雰囲気中で前記圧痕が実質的に消失すると同時に転位亜粒界を導入するように単純焼鈍（ヒーリングまたはアニーリング）する脆性材の表面強靱化方法。



熱-機械的処理のサイクルの変化に伴う
平均靱性強度 (K_{1c}) の変化

【特許請求の範囲】

【請求項1】 脆性結晶材料表面に室温において圧子等を用いて溝幅0.001~1 μ mの微細圧痕を500~10,000個/mm²の密度で打ち込んだ後、0.5T_H（但し、T_Hは融点の絶対温度）以上T_H未満の雰囲気中で前記圧痕が実質的に消失すると同時に転位亜粒界を導入するように単純焼鈍する脆性結晶材料の表面強靱化方法。

【請求項2】 脆性結晶材料表面に室温において溝幅0.001~1 μ mの微細圧痕を500~10,000個/mm²の密度で打ち込む圧子が荷重100~500gを加えたビッカース硬度計であることを特徴とする請求項1に記載の脆性結晶材料の表面強靱化方法。

【請求項3】 脆性結晶材料がイットリウム・アルミニウム・ガーネット単結晶であることを特徴とする請求項1または2に記載の脆性結晶材料の表面強靱化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、脆性結晶材料の新規な表面強靱化方法に関する。

【0002】

【従来技術】結晶材料に変形と共に結晶内に転位などの格子欠陥を蓄積させる加工硬化は、結晶材料の最も一般的な強靱化法である。しかしながら、前記強靱化法は、塑性変形によって転位などの格子欠陥を大量に結晶材料中に導入することが可能な金属材料のような延性材料では広く利用できるけれども、脆性材料では塑性変形が不可であるから、加工硬化による強靱化は原理的に不可能と考えられてきた。

$$\sigma_f = (1/Y) (2E\gamma_f/c)^{1/2} = K_{IC}/Y\sqrt{c} \quad (\text{式C})$$

〔Yは亀裂および試料の形状によって決まる定数、K_{IC}は破壊靱性と呼ばれる定数で、亀裂が急激に進展を開始する時の応力拡大係数の臨界値である。 γ_f は実効的表面エネルギー（破壊エネルギーとも呼ばれる）で、亀裂先端近傍における塑性変形がもたらす亀裂の鈍化（blunting）、応力の低下亀裂の分裂などによる余分のエネルギーが、表面エネルギーに加算されたものとなる。〕K_{IC}は一種の材料定数として利用でき、K_{IC}を知ることによって亀裂の長さを推定できるし、また逆に亀裂の長さを測定することによってK_{IC}を求めることができる。また、上記式（C）からK_{IC}を大きくすると共に亀裂長をできるだけ小さくすることが強度の向上になることが理解される。そして、この検討に基づいた強靱化法として、

1. 転位（dislocation）、2. 相転移（phase transition）、3. マイクロクラック（micro-crack）、4. 亀裂偏向（crack deflection）、5. 湾曲（bowing）6. 引き抜き（pull out）、7. 架橋（bridging）、8. 圧縮残留応力による遮蔽効果（shielding effect）等について検討されている。

【0003】ところで、脆性材料の機械的物性に関して種々の検討がなされている。特に、脆性破壊に関しては、結晶が理想的な状態であれば、脆性破壊は原子間結合を破壊することによって起こる。従って、強度は破壊力に等しいはずである。この理想強度（正確には理想劈開強度）は、Orowanが次のような式を提案し、教示している。

$$\sigma_a = (E\gamma_0/a)^{1/2} = E/10 \quad (\text{式A})$$

（Eはヤング率、aは劈開面の原子間距離、 γ_0 は劈開面の表面エネルギーである。）従って、式（A）によれば、ヤング率が大きく、表面エネルギーが大きく、原子対密度の高い結晶が潜在的に大きな強度を示す可能性があることを示している。実際の材料の破壊強度は、前記式から予想される強度よりはるかに低い。この原因は、多くの場合、製品製造中に結晶中に存在する亀裂や、応力を印可することによって導入される亀裂による。

【0004】このような亀裂の存在する材料の脆性破壊を最初に定式化したのはGriffithであり、破壊によって解放されるエネルギーと新たに生成する破面の表面エネルギーが常に等しくなる条件を用いて次式を提案している。

$$\sigma_f = (2E\gamma_0/\pi c)^{1/2} \quad (\text{式B})$$

（cは最初に存在する亀裂の長さを示す）前記式

（A）、（B）において、aは0.1nmオーダーであり、cは μ mオーダーであることから、 $\sigma_f \approx 10^{-2}\sigma_a \approx 10^{-3}E$ で表され、実測に近い値となる。従って、この場合の破壊応力は、式Cで表される。

【0005】一方、「高温におけるシリコン結晶中のクラック先端からの転位生成の直接観察」の研究の中で、表面に発生した微小亀裂、具体的には、研磨されたウエハー表面に、室温でビッカース微小硬度計の圧子を用いて押し込みによって導入された（荷重は0.25または0.50Nで、荷重の負荷および除去の速度は16.67Ns⁻¹で行った。）微小亀裂（シャープなクラック）が、圧痕部まわりの弾塑性変形領域の薄膜除去（化学的な工程とアルゴンイオンミリングの2工程による。）によって、短い距離だけ閉じてヒーリングを起すことが知られている（Y.-H. Chai and D.R. Clarke, Acta metall., 37(1989), 203）：以下文献1という。前記観察は、温度と応力の複合条件下において、シリコン結晶中のクラック先端からの転位（dislocations）の発生を透過電子顕微鏡を用いて、温度550~750℃の条件で行っている。しかしながら、該現象と製品の強靱化との関係に言及する記載はない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、脆性材料に変形と共に結晶内に亜粒界（転位）などの格子欠

陥を蓄積させ、製品の表面の強靱特性を改善する方法を提供することである。本発明者等は、前記改善方法を鋭意検討する中で、前記文献1に記載の結晶内への転位の導入現象から、従来の高温における塑性変形を行わなくとも、脆性結晶材料製品中に変形と共に転位などの格子欠陥を導入でき、それによって強靱性を高めることができるのではないかと考え、種々の試みの中で、室温での微小亀裂導入後、高温での単純焼鈍によって亜粒界（転位）を形成することが可能であり、これによって、強靱性を高めることができることを発見した。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、脆性結晶材料表面に室温において圧子等を用いて溝幅 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ の微細圧痕を $500 \sim 10,000$ 個/ mm^2 の密度で打ち込んだ後、 $0.5T_H$ （但し、 T_H は融点の絶対温度）以上 T_H 未満の雰囲気中で前記圧痕が実質的に消失すると同時に転位亜粒界を導入するように単純焼鈍する脆性結晶材料の表面強靱化方法である。好ましくは、脆性結晶材料表面に室温において溝幅 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ の微細圧痕を $500 \sim 10,000$ 個/ mm^2 の密度で打ち込む圧子が荷重 $100 \sim 500 \text{g}$ を加えたビッカース硬度計であることを特徴とする前記脆性結晶材料の表面強靱化方法。更に好ましくは、脆性結晶材料がイットリウム・アルミニウム・ガーネット単結晶であることを特徴とする前記脆性結晶材料の表面強靱化方法である。本発明者は、室温での微小亀裂導入と、前記微小亀裂導入後の高温での単純焼鈍（アニーリングまたはヒーリング）とを組み合わせることによって前記課題を解決したのである。

【0008】

【本発明の実施の態様】本発明をより詳細に説明する。
A. 脆性材料表面に形成される微小亀裂とは、ビッカース硬度計などの圧子等により形成される溝幅 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ 、深さ $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ の微細圧痕をいう。ここで圧子等とは、ビッカース硬度計やショットピーニングのような前記溝幅および深さで例示される、本発明の単純焼鈍によって脆性結晶材料の表面強靱化の作用効果を発揮する微細亀裂を形成（機械的処理）できる手段を総称するものである。溝の幅下限を $0.001 \mu\text{m}$ としたのはヒーリングによって導入される転位密度が本発明の目的を達成するには小さいからであり、上限を $1 \mu\text{m}$ としたのはヒーリングに長時間を要するからである。また、深さの限定も表面部分の剝離防止による。打ち込まれる、微小亀裂の密度は $500 \sim 10,000$ 個/ mm^2 とするのが、実験結果から好ましい。微小亀裂の打ち込み手段としては、前記微小亀裂を形成できる手段であればどのようなものでも良いが、ビッカース硬度計、ショットピーニング（金属材料の表面に硬い粒子を打ち付けて表面近傍だけを塑性変形させる方法に用いられている技術である。）などの手段を好ましいものとして挙げ

ることができる。ショットピーニングによる微細亀裂の付与は、本発明の工業化には有力な方法である。

【0009】B. 微小亀裂を付与後の加熱による単純焼鈍（ヒーリングまたはアニーリング）は、 $0.5T_H$ （但し、 T_H は融点の絶対温度）以上 T_H 未満で行うことができる。本発明のヒーリングによる亜粒界（転位）の形成方法の特徴は、従来 $0.5T_H$ 以上の塑性変形を起こす状態で格子欠陥を導入する手段を適用しなければ、脆性材料の強靱化を達成できないと思われていたものが、微小亀裂の打ち込んだ後に、単純焼鈍するだけで脆性材料の強靱化を達成できることを発見したことにある。

【0010】C. 前記表面強靱化方法の適用できる結晶製品には、従来の脆性結晶材料の範囲に含まれる多くのものが含まれるが、イットリウム・アルミニウム・ガーネット（YAG）、シリコンなどの結晶を挙げることができる。

【0011】

【実施例】実施例1

イットリウム・アルミニウム・ガーネット（YAGと略称、融点 2215K ）の表面を鏡面仕上し、（001）の方位を有する表面に、室温でビッカース硬度計（先端広角が 136° ）を用いて荷重 100g で微小圧痕（亀裂）を密度 500 個/ mm^2 で打ち込んだ。図1（a）に、圧痕が表面に格子状に打ち込まれた状態を示す光学顕微鏡写真を示す。圧痕のコーナーから亀裂が発生している。図2（a）は図1（a）からもとめた亀裂の長さのヒストグラムである。微細亀裂を導入した前記単結晶を 1500°C で焼鈍した。再び上記圧痕打ち込み条件により圧痕を打ち込んだ。図1（b）は形成された圧痕の光学顕微鏡写真であり、図2（b）は図1（b）からもとめた亀裂の長さのヒストグラムである。図1（c）、図2（c）は図1（b）に示す試料を更に焼鈍した後、圧痕を打ち込んだ顕微鏡写真と図2（c）からもとめた亀裂の長さのヒストグラムである。図1（b）、（c）では、圧痕のコーナーから発生している亀裂の長さが、図1（a）に比べて短いことが分かる。

【0012】 K_{IC} 〔破壊靱性（靱性強度）〕 $=0.016(E/H)^{1/2}(P/c^{3/2})$

（但し、 E はヤング率、 H はビッカース強度、 P は荷重、 c は亀裂長さの半分である）に、 $E=286.78 \text{Pa}$ 、 $H=1410$ 、 $P=0.98 \text{N}$ 、 c =前記図1、2から求められる亀裂の長さを代入することによって靱性強度が求められる。図2のヒストグラムから、本発明の処理前の単結晶の亀裂の長さが約 $16 \mu\text{m}$ であったものが、圧痕印可後ヒーリング（単純焼鈍）処理をしたものは亀裂の長さが約 $10 \mu\text{m}$ 以下に減少していることが分かる。換言すれば、靱性強度が顕著に改善されたことが理解できる。計算によると、靱性値が約2倍向上したのと考えられる。

【0013】図3は、図1で示した圧痕印可後ヒーリング処理を繰り返した場合の K_{IC} （靱性強度）の変化を示したものである。 K_{IC} （靱性強度）の上昇は1回のヒーリングでほぼ飽和することが分かる。

【0014】ヒーリング前後の圧痕の組織を透過電子顕微鏡（集束イオンビーム装置はHitachi FB-2000、透過電子顕微鏡はJEOL 200CXで加速電圧200kVで観察した。）で観察したところ、ヒーリング前には、圧痕直下は非常に激しく変形しており、また多数の亀裂が圧痕直下からかなりの距離まで伝播しているが、焼鈍後には、亀裂がヒーリングによってほぼ消滅し、且つ $1\mu m$ 程度の亜粒界が形成されていることが観察された。この亜粒界は、前記亜粒界の発生位置から、圧痕直下の激しく変形した領域の回復によって形成されるのみならず、亀裂がヒーリングで消滅した際に、再び接合した結晶の方位が僅かに異なるために発生した転位網からも構成されていることが観察された。また、意図的に短時間の焼鈍でヒーリングを部分的に起こさせた亀裂の透過電子顕微鏡観察から、亀裂がヒーリングを起こした領域で転位網が

発生していることが観察された。

【0015】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、従来 $0.5T_H$ （ T_H は融点の絶対温度）以上の高温で塑性変形を起こさせない限り、格子欠陥を導入ができないと考えられていた脆性結晶材料中に、室温での微小亀裂導入後においては、高温での単純焼鈍によって亜粒界（転位）を形成させることができ、これによって脆性結晶材料の表面靱性強度特性が改善されるという、優れた効果がもたらされるのである。

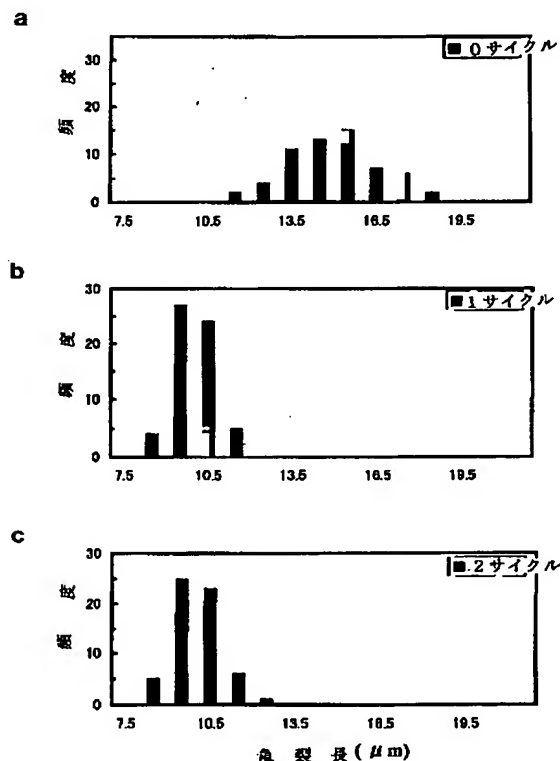
【図面の簡単な説明】

【図1】 図1（a）、（b）および（c）は、圧痕が表面に格子状に打ち込まれた状態を示す光学顕微鏡写真

【図2】 図2（a）、（b）および（c）は、図1（a）、（b）および（c）からもとめた亀裂の長さのヒストグラム

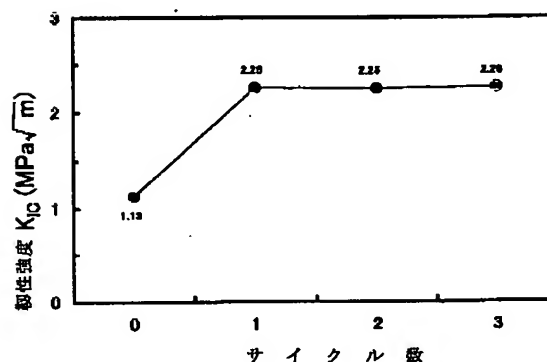
【図3】 図1で示した圧痕印可後ヒーリング処理を繰り返した場合の K_{IC} （靱性強度）の変化を示す

【図2】



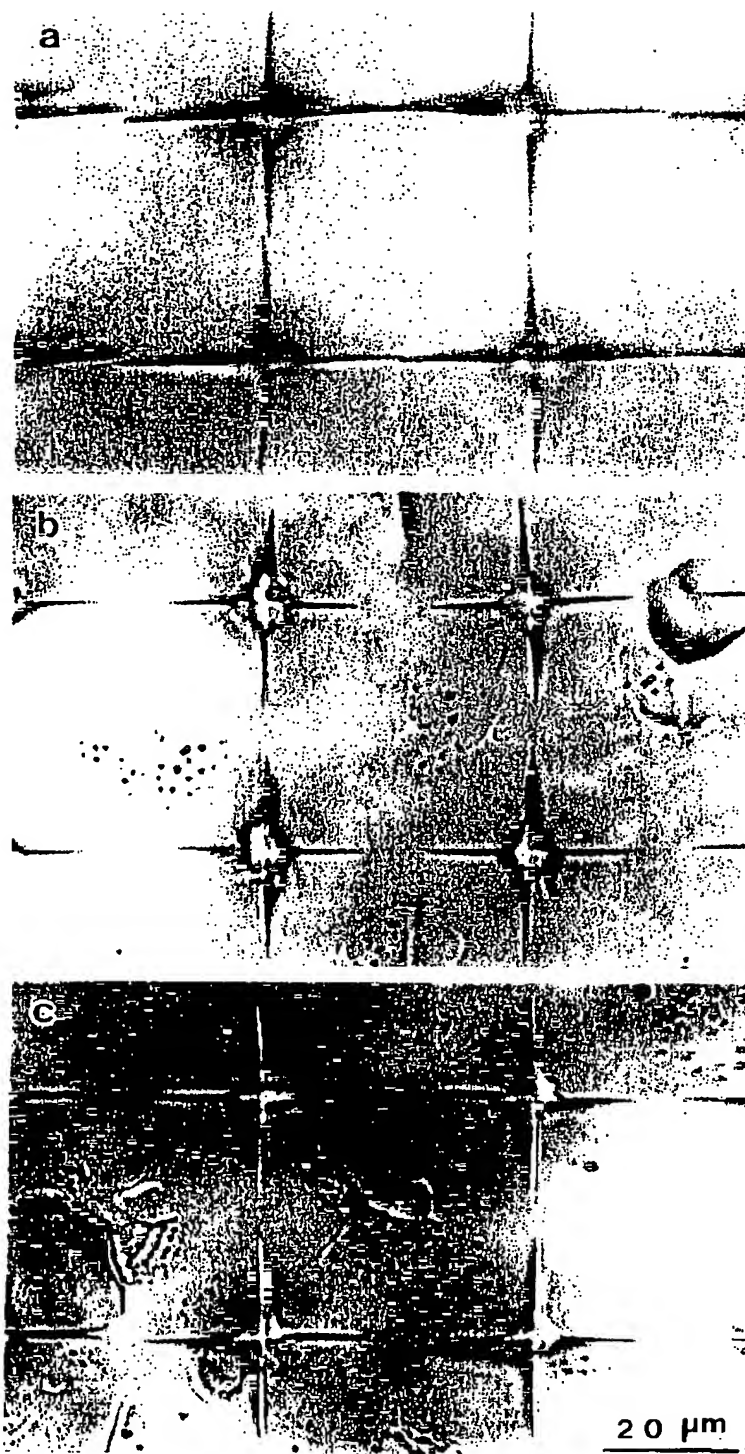
熱-機械的処理のサイクルの変化に伴う亀裂の長さの変化を示すヒストグラム

【図3】



熱-機械的処理のサイクルの変化に伴う平均靱性強度 (K_{IC}) の変化

【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.